

## Umkehrung der Diastereoselektivität bei der Hydridreduktion acyclischer Diketone

Günther Maier \*, Reinhart K. Schmitt und Ulrich Seipp

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 6. Februar 1984

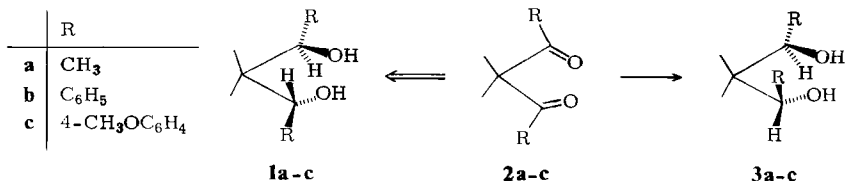
3,3-Dimethyl-2,4-pentandion (**2a**) wird durch eine Reihe von Hydridreagenzien in unterschiedlichen Lösungsmitteln zu Gemischen der Diole **1a** und **3a** reduziert, wobei in den meisten Fällen das *d,l*-Isomere **1a** überwiegt. Zugabe von Titanatetrachlorid kehrt die Diastereoselektivität um und begünstigt die Entstehung des *meso*-Diols **3a**. Alle Induktionsphänomene sind durch ein cyclisches Modell erklärbar.

### Reversal of the Diastereoselectivity in the Hydride Reduction of Acyclic Diketones

3,3-Dimethyl-2,4-pentanedione (**2a**) is reduced to mixtures of diols **1a** and **3a** by a variety of hydride reagents in different solvents, the *d,l*-isomer **1a** predominating in most cases. Addition of titanium tetrachloride reverses the diastereoselectivity favouring the formation of *meso*-diol **3a**. All induction phenomena can be explained by a cyclic model.

### A. 1,3-Induktion in Abwesenheit von Titanatetrachlorid

Die für das gemeinhin als „unselektiv“ eingestufte Lithiumaluminiumhydrid überraschend hohe Diastereoselektion bei der Reduktion von offenkettigen Diketonen<sup>1)</sup> läßt bei der Verwendung milderer Reagenzien noch bessere Induktionen erwarten. Wir reduzierten deshalb das leicht zugängliche<sup>2)</sup> 3,3-Dimethyl-2,4-pentandion (**2a**) mit einer Reihe zusätzlicher Hydridreagenzien.



In der Tat wirken komplexe Borhydride stärker diastereoselektiv als Hydride mit Aluminium als Zentralatom (Tab. 1).

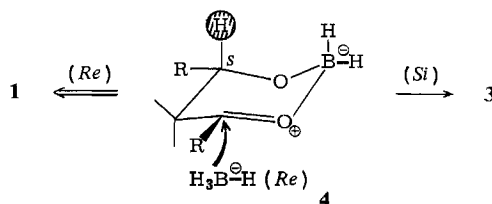
Der Vergleich der Versuche 1–3 sowie 5–7 lehrt, daß Lösungsmittelvariationen die Diastereomerenverteilung kaum beeinflussen. Immerhin liefert aber die Reaktion mit Lithiumborhydrid im unpolaren Ether/Pentan-Gemisch (Vers. 7) den höchsten Diastereomerenüberschuß (82%) an **1a** der ganzen Reihe. Lediglich beim Natriumborhydrid, mit welchem eine Umsetzung in wässrigem Medium möglich ist, ist ein drastischer

Lösungsmittel-Effekt zu verzeichnen: Hier geht beim Übergang von Tetrahydrofuran zum extrem polaren Ethanol/Wasser-System die Selektivität weitgehend verloren (Vers. 8 und 9)<sup>2b)</sup>.

Tab. 1. Hydridreaktion von **2a** mit unterschiedlichen Reagenzien (DIBAH = Diisobutylaluminiumhydrid)

Nr.	Reagenz	Lösungsmittel	Chem. Ausb. (%)	meso/d,l	Hauptprodukt
1	LiAlH <sub>4</sub>	Ether	92	26:74	<b>1a</b>
2	LiAlH <sub>4</sub>	THF	100	26:74	<b>1a</b>
3	LiAlH <sub>4</sub>	Ether/Pentan	100	24:76	<b>1a</b>
4	LiAl(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> H	THF	94	36:64	<b>1a</b>
5	LiBH <sub>4</sub>	Ether	99	13:87	<b>1a</b>
6	LiBH <sub>4</sub>	THF	100	10:90	<b>1a</b>
7	LiBH <sub>4</sub>	Ether/Pentan	100	9:91	<b>1a</b>
8	NaBH <sub>4</sub>	THF	79	15:85	<b>1a</b>
9	NaBH <sub>4</sub>	Ethanol/H <sub>2</sub> O	76	44:56	<b>1a</b>
10	Zn(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ether	98	16:84	<b>1a</b>
11	KB[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> H	THF	100	≈ 10:90	<b>1a</b>
12	DIBAH	Ether/Toluol	100	70:30	<b>3a</b>

Mit Ausnahme der Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (Vers. 12) verlaufen alle in Tab. 1 aufgeführten Reaktionen unter bevorzugter Bildung des racemischen Isomeren **1a**, ein Befund, der es nahelegt, das cyclische Modell der 1,3-Induktion<sup>1)</sup> auch auf Borhydride zu übertragen. [Für den Primärreduktions-Komplex **4** ist nur ein Enantiomers (*S*) abgebildet. Analogbetrachtungen am *R*-Isomeren führen zum gleichen Ergebnis.]



Die verbesserte Induktion der  $\text{BH}_4^-$ -Reagenzien gegenüber Alanaten ist unter dieser Voraussetzung leicht zu verstehen: Der im Vergleich zur Al–O-Bindung verkürzte B–O-Abstand<sup>3)</sup> beeinflusst zum einen die Stabilität des cyclischen Primärreduktions-Komplexes, zum anderen ist in **4** das abschirmende Wasserstoffatom am Bor auch näher am Carbonylzentrum als im vergleichbaren<sup>1)</sup> Aluminium-Heterocyclus. Zudem liegt Lithiumaluminiumhydrid in Ether vorzugsweise als Kontaktionenpaar vor, während das in dieser Reihe selektivste Hydrid, nämlich Lithiumborhydrid, zur Aggregatbildung neigt<sup>4)</sup>. Letzteres ist somit „größer“ und kann daher selektiver auf sterische Effekte ansprechen.

Selbst solche komplexen Hydride, die nur ein Hydrid-Ion abgeben können (Vers. 4 und 11) ordnen sich in das allgemeine Schema ein. Da bei diesen Reagenzien eine *intramolekulare* Hydridübertragung nicht möglich ist, spricht dieser Befund dafür, daß auch die anderen Reduktionen intermolekular ablaufen.

Die Ergebnisse der Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (Vers. 12), bei dem in Gegensatz zu allen anderen Versuchen das *meso*-Isomere bevorzugt gebildet wird, lassen sich mit obigem Modell nur schwer erklären. Will man am cyclischen Modell festhalten, bleibt als Argument, daß die sperrigen Liganden vielleicht – analog zum System 6/7 (siehe unten) – die Wannen- gegenüber der Sesselform begünstigen<sup>5)</sup>.

## B. Umkehrung der Stereoselektivität durch Titan-tetrachlorid

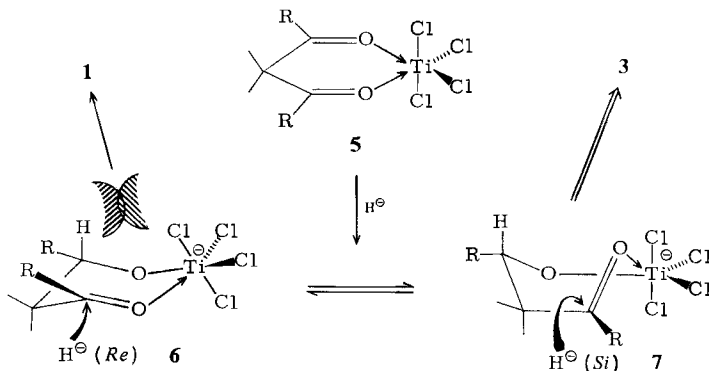
Wenn die Vorstellung, daß die Reaktionen über einen Cyclus vom Typ 4 ablaufen, richtig ist, sollte bei der Reduktion eines möglichst starr fixierten cyclischen Komplexes die Stereoselektivität noch weiter gesteigert werden. Ein Zentralatom, welches sich hierfür anbietet, ist Titan<sup>6)</sup>. Setzt man **2a** zunächst mit einer äquimolaren Menge Titan-tetrachlorid, dann mit Lithiumborhydrid um, so widerspricht das Ergebnis jedoch der Erwartung: Die Induktion verläuft nicht verstärkt in Richtung des *d,l*-Produktes **1a**, sie kehrt sich stattdessen vollkommen um. Jetzt ist das *meso*-Diol **3a** das Hauptprodukt (Tab. 2). Der „Rekordwert“ für die Umkehrung der Induktion findet sich beim 1,3-Diketon **2a**: Mit Lithiumborhydrid alleine (in Ether/Pentan) entsteht zu 91% **1a**, in Gegenwart von Titan-tetrachlorid zu 88% **3a**. Dieser Titan-Effekt läßt sich auch bei den arylierten 1,3-Diketonen **2b** und **c** demonstrieren. Während mit Lithiumborhydrid ohne Zusatz von Titan-tetrachlorid praktisch kaum eine Induktion festgestellt werden kann, bringt dessen Anwesenheit einen hohen Anteil des *meso*-Isomeren (92% **3b** bzw. 85% **3c**).

Tab. 2. Hydridreaktion von 1,3-Diketonen **2** in Gegenwart von Titan-tetrachlorid

Diketon	Reagenz	Chem. Ausb. (%)	<i>meso/d,l</i>	Hauptprodukt
<b>2a</b>	LiBH <sub>4</sub>	99	13: 87 <sup>a)</sup>	<b>1a</b>
<b>2a</b>	TiCl <sub>4</sub> + LiBH <sub>4</sub>	100	88: 12	<b>3a</b>
<b>2b</b>	LiBH <sub>4</sub>	89	55: 45 <sup>a)</sup>	<b>3b</b>
<b>2b</b>	TiCl <sub>4</sub> + LiBH <sub>4</sub>	100	92: 8	<b>3b</b>
<b>2c</b>	LiBH <sub>4</sub>	88	60: 40 <sup>a)</sup>	<b>3c</b>
<b>2c</b>	TiCl <sub>4</sub> + LiBH <sub>4</sub>	100	85: 15	<b>3c</b>

a) LiAlH<sub>4</sub><sup>1)</sup>: Bei **2a** 26: 74; bei **2b** 21: 79; bei **2c** 15: 85.

Widerspricht der umgekehrte Induktionsverlauf dem cyclischen Modell? Eine Antwort ist schwer. Sie ist nur möglich unter der idealisierenden Annahme, daß wirklich ein definiertes Addukt **5** gebildet wird und davon die Reduktion ausgeht, wobei nicht direkt nachweisbare, aus Lithiumboranat und Titan-tetrachlorid entstehende Hydride keine Rolle spielen sollen. Geht man trotzdem von der Richtigkeit des Modells aus und sucht nach günstigen Konformationen für die



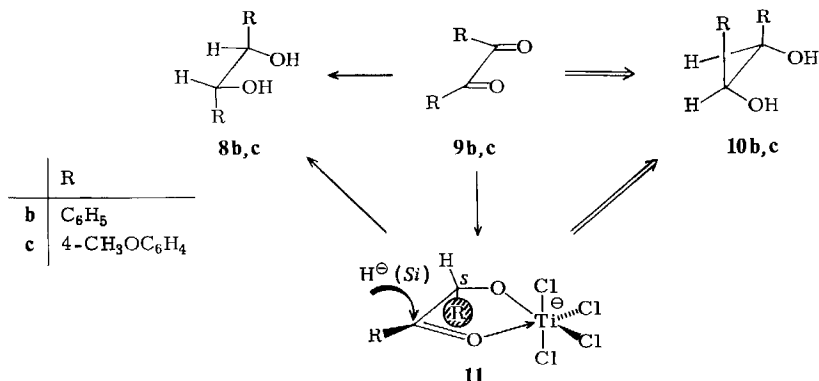
Primärreduktions-Komplexe, die durch Reduktion der Diketon-Titantetrachlorid-Addukte **5** entstehen dürften, so fällt auf, daß in der Sesselform **6** durch die vermutlich oktaedrische<sup>7)</sup> Anordnung der voluminösen Halogenidliganden eine ungünstige Wechselwirkung zwischen einem Chlorid-Ion und dem axialen H-Atom am bereits reduzierten Zentrum besteht. Diese wird in der weniger torsionsgespannten Wanne **7** umgangen: Die *Re*-Seite der verbliebenen Carbon ylfunktion ist nun durch Liganden am Titan blockiert, was die bevorzugte Bildung des *meso*-Diols über einen intermolekularen *Si*-Angriff eines Hydrid-Ions erklärt.

Bei der Reduktion von 1,2-Diketonen in Gegenwart von Titantetrachlorid wird keine „Umkehrung“ der Selektion beobachtet. Richtung der „normalen“ Induktion – bevorzugt *meso*-Diol<sup>1)</sup> – und ihre Größe werden praktisch nur unwesentlich beeinflusst (Tab. 3). Dies ist verständlich:

Tab. 3. Hydridreduktion von 1,2-Diketonen **9** in Gegenwart von Titantetrachlorid

Diketon	Reagenz	Chem. Ausb. (%)	<i>meso/d,l</i>	Hauptprodukt
<b>9b</b>	LiBH <sub>4</sub>	89	88:12	<b>10b</b>
<b>9b</b>	TiCl <sub>4</sub> + LiBH <sub>4</sub>	88	80:20	<b>10b</b>
<b>9c</b>	LiBH <sub>4</sub>	70	78:22	<b>10c</b>
<b>9c</b>	TiCl <sub>4</sub> + LiBH <sub>4</sub>	64	76:24	<b>10c</b>

In einem fast planaren fünfgliedrigen Chelatkomplex **11** werden durch die Liganden am Titan beide Seiten gleich stark abgeschirmt. Die Richtung des Zweitangriffs wird also – wie im analog zu formulierenden Boranat – und in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Alanat-Komplex<sup>1)</sup> – direkt durch die Raumerfüllung der  $\alpha$ -Substituenten dirigiert.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung.

## Experimenteller Teil

### A. 1,3-Induktion in Abwesenheit von Titantetrachlorid

**Methodisches:** Das Verhältnis der diastereomeren Diole **1a** und **3a** ließ sich – nach Hydrolyse durch Zugabe von 20 ml 50proz. Kalilauge unter Eiskühlung – direkt aus dem Rohproduktgemisch durch einfache Integration (10 Kurven) der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erhalten. Als Sonden dien-

ten die geminalen Methylgruppen. Im *meso*-Diol **3a** sind sie diastereotop und ergeben im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Signale bei  $\delta = 0.70$  und  $0.88$ . Die Methylgruppen im *d,l*-Diol **1a** sind homotop und zeigen im Spektrum ein Singulett bei  $\delta = 0.88^{11}$ .

**Reduktion von 3,3-Dimethyl-2,4-pentandion (2a) mit  $\text{LiAlH}_4$  in THF:** Zu 450 mg (12 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 50 ml THF wurde innerhalb 30 min bei Eiskühlung unter Rühren die Lösung von **2a** (383 mg, 3.0 mmol) in THF getropft, dann rührte man 4 h bei Raumtemperatur. Das Diolgemisch **1a/3a** (399 mg, 100%) fiel als farbloses Öl an.

**Reduktion von 2a mit  $\text{LiAlH}_4$  in Ether/Pentan:** Zu einer Suspension von 480 mg (12.7 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 50 ml Ether und 30 ml Pentan wurde bei Eiskühlung die Lösung von 400 mg **2a** in 20 ml Ether/Pentan (5:3) getropft. Nach 4 h Rühren bei Raumtemp. und üblicher Aufarbeitung erhielt man das Diolgemisch in quantitat. Ausb. (413 mg).

**Reduktion von 2a mit Lithium-hydridotrimethoxyaluminat in THF:** Zunächst wurde eine gesättigte (3 M) Lösung von  $\text{LiAlH}_4$  in THF hergestellt. 1.8 ml dieser Stammlösung (5.4 mmol LAH) wurden in einer ausgeheizten Apparatur unter Schutzgas mit weiterem THF auf 5 ml verdünnt. Zusatz von 0.48 g (15 mmol) absol. Methanol (in 10 ml THF) bei  $0^\circ\text{C}$  führte unter Wasserstoffentwicklung zur Ausfällung eines farblosen Feststoffs, der sich nach 15 min Rühren löste. Zu dieser klaren Lösung wurde bei  $0^\circ\text{C}$  innerhalb 30 min die Lösung von 200 mg (1.56 mmol) **2a** in 10 ml THF getropft. Es wurde 6 h bei derselben Temp. gerührt, anschließend die Temp. 30 min auf  $50^\circ\text{C}$  erhöht. Nach Aufarbeitung wie üblich: 194 mg (94%) eines Gemisches der Diole **1a** und **3a**.

**Reduktion von 2a mit  $\text{LiBH}_4$  in Ether:** Zu einer Lösung von 262 mg (2.05 mmol) **2a** in 20 ml Ether wurden unter Schutzgas, Eiskühlung und Rühren 20 ml einer 0.5 M Lösung von  $\text{LiBH}_4$  (EGA-Chemie) in Ether getropft. Danach wurde 30 min bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Die Hydrolyse erfolgte wie angegeben. Standardaufarbeitung ergab 269 mg Diolgemisch (99%) **1a/3a**.

**Reduktion von 2a mit  $\text{LiBH}_4$  in THF:** Nach obiger Vorschrift gaben 300 mg (2.34 mmol) **2a** mit 20 ml einer 0.5 M Lösung von  $\text{LiBH}_4$  (Ether/THF 1:1) 100% Diolgemisch **1a/3a**.

**Reduktion von 2a mit  $\text{LiBH}_4$  in Ether/Pentan:** Zu einer Lösung von 300 mg (2.34 mmol) **2a** in 30 ml Pentan und 10 ml Ether wurden bei  $0^\circ\text{C}$  20 ml einer 0.5 M Lösung von  $\text{LiBH}_4$  [Ether/Pentan (1:1)] getropft. Nach 30 min bei  $0^\circ\text{C}$  und üblicher Aufarbeitung erhielt man 320 mg (100%) Diolgemisch **1a/3a**.

**Reduktion von 2a mit  $\text{NaBH}_4$  in THF:** Zu einer Suspension von 570 mg (15 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 20 ml THF wurde unter Eiskühlung und Rühren während 30 min eine Lösung von 480 mg (3.75 mmol) **2a** in 20 ml THF getropft. Anschließend wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt und wie oben aufgearbeitet.

**Reduktion von 2a mit  $\text{NaBH}_4$  in Ethanol/ $\text{H}_2\text{O}$ :** Zu einer Lösung von 393 mg (3.07 mmol) **2a** in 20 ml Ethanol wurde langsam unter Eiskühlung eine Lösung von 400 mg (12.5 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 20 ml Wasser mit 0.1 g NaOH getropft. Anschließend wurde noch 12 h bei Raumtemp. gerührt. Als Produkt erhielt man 300 mg (76%) Diolgemisch **1a/3a** (analog zu Lit.<sup>2b</sup>).

**Reduktion von 2a mit  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$  in Ether:** Zunächst wurde – wie beschrieben<sup>8</sup>) – aus 4.0 g (29 mmol)  $\text{ZnCl}_2$  und 2.7 g (71 mmol)  $\text{NaBH}_4$  eine Lösung von  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ <sup>9</sup>) in Ether (200 ml) hergestellt. Zu 300 mg (2.34 mmol) **2a** in 20 ml Ether wurden dann 20 ml der  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ -Lösung unter Eiskühlung getropft. Danach wurde noch 30 min bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Nach der alkalischen Aufarbeitung erhielt man 303 mg (98%) Diolgemisch **1a/3a**.

**Reduktion von 2a mit  $\text{KB}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}$  in THF:** Zu einer Lösung von 300 mg (2.34 mmol) **2a** in 20 ml absol. THF wurden unter Eiskühlung und Schutzgas 12 ml einer 1 M Lösung von

$\text{KB}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}^{10a}$ ) in THF (Aldrich) getropft. Es wurde zunächst 1 h bei 0 °C und dann 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die Hydrolyse erfolgte wie üblich. 320 mg (100%) Diolgemisch. Das Rohprodukt enthielt neben **1a** und **3a** noch Nebenprodukte, die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu Banden im Bereich von  $\delta = 0.7 - 1.0$  Anlaß gaben, was eine genaue Bestimmung des Diastereomeren-Verhältnisses nicht zuließ.

**Reduktionen von 2a mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) in Ether/Toluol:** 3.7 ml einer 1.28 M Lösung von DIBAH in Toluol (Schering) in 20 ml Ether wurden unter Schutzgas innerhalb 30 min bei 0 °C mit 250 mg (1.89 mmol) Diketon **2a** (in 15 ml etherischer Lösung) versetzt. Es wurde weiter 6 h bei 0 °C, dann 30 min bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung wie gewohnt gab 285 mg (100%) Diolgemisch **1a/3a**. Zusatz von LiBr reduzierte die Induktion auf 61% **3a/39% 1a**. Das „superselektive“<sup>10a</sup>) Lithiumtrisiamylboranat, hergestellt aus Trisiamylboran und *tert*-Butyllithium<sup>10b</sup>), wurde ebenfalls eingesetzt, gab aber keine definierten Produkte.

## B. Umkehrung der Stereoselektivität durch Titanatetrachlorid

**Reduktion von 2a mit  $\text{LiBH}_4$  in Gegenwart von Titanatetrachlorid:** Zu einer Lösung von 300 mg (2.34 mmol) **2a** in 20 ml absol. Ether wurde unter Eiskühlung und heftigem Rühren (Schutzgas) eine Lösung von 0.30 ml (2.7 mmol)  $\text{TiCl}_4$  in 30 ml Ether getropft. Dabei fiel ein feinkristalliner Niederschlag aus. Anschließend wurden bei 0 °C 20 ml einer etwa 0.5 M Lösung von  $\text{LiBH}_4$  in Ether zugegetropft, wobei sich die zitronengelbe Reaktionsmischung dunkel färbte. Nach 1 h bei 0 °C hydrolysierte man durch Zutropfen von 20 ml 50proz. Kalilauge und erhielt nach Aufarbeitung 310 mg (100%) **1a/3a** in Form farbloser Kristalle (Schmp. 60–70 °C).

Verwendete man anstatt  $\text{TiCl}_4$  andere Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{ZrCl}_4$ , so ging die Stereoselektivität praktisch völlig verloren.

Die Reduktionen (ohne oder mit  $\text{TiCl}_4$ ) der arylierten 1,3-Diketone **2b** und **c** erfolgten analog zu den für **2a** bzw. **9b** und **c** angegebenen Vorschriften.

**Reduktion von Benzil (9b) mit  $\text{LiBH}_4$ :** Da die chemische Ausbeute bei der Reduktion von **9a** geringer ist als bei **9b** und **c**<sup>1)</sup>, wurden zunächst nur letztere untersucht. Nach der Standardvorschrift (s. o.) lieferten 500 mg (2.4 mmol) Benzil in 20 ml Ether mit 20 ml 0.5 M  $\text{LiBH}_4$ -Lösung 454 mg (89%) Diolgemisch **8b/10b**. Farblose Kristalle, Schmp. 126–133 °C.

**Reduktion von 9b mit  $\text{LiBH}_4$  in Gegenwart von  $\text{TiCl}_4$ :** Zu einer Lösung von 500 mg Benzil in 20 ml Ether wurden bei 0 °C unter Schutzgas und Rühren 0.32 ml (2.9 mmol)  $\text{TiCl}_4$  gegeben. Während der Zugabe fiel ein zitronengelber feinkristalliner Niederschlag aus. Beim anschließenden Zutropfen von 20 ml 0.5 M  $\text{LiBH}_4$ -Lösung färbte sich das Reaktionsgemisch, wie stets, unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlags tiefblau bis schwarz. Es wurde noch 1 h bei 0 °C gerührt. Die anschließende alkalische Aufarbeitung ergab 448 mg (88%) Diolgemisch **8b/10b**.

**Reduktion von Anisil (9c) mit  $\text{LiBH}_4$ :** Unter denselben Reaktionsbedingungen wie oben wurden aus 500 mg (1.85 mmol) Anisil mit 20 ml 0.5 M  $\text{LiBH}_4$ -Lösung 355 mg (70%) des Diolgemisches **8c/10c** als farbloser kristalliner Feststoff (Schmp. 150–160 °C) erhalten.

**Reduktion von 9c mit  $\text{LiBH}_4$  in Gegenwart von  $\text{TiCl}_4$ :** Zu der Lösung von 500 mg (1.85 mmol) Anisil in Ether wurden 0.27 ml (2.5 mmol)  $\text{TiCl}_4$  gegeben. Beim Zutropfen erhielt man hier einen roten Niederschlag. Anschließend wurde mit 20 ml 1.0 M  $\text{LiBH}_4$ -Lösung reduziert. Die übliche Aufarbeitung lieferte 325 mg (64%) des Diolgemisches **8c/10c**.

- <sup>1)</sup> G. Maier, C. Roth und R. K. Schmitt, *Chem. Ber.* **118**, 704 (1985), vorstehend.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> Lit. <sup>1)</sup>. — <sup>2b)</sup> O. Itoh, N. Iwakoshi, T. Saitoh, H. Katano, Y. Fujisawa, Y. Hasegawa, T. Sugita und K. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 177 (1982).
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> D. A. Evans, J. V. Nelson und T. R. Taber, *Top. Stereochem.* **13**, 1 (1982). — <sup>3b)</sup> R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94**, 569 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 555 (1982).
- <sup>4)</sup> J. R. Boone und E. C. Ashby, *Top. Stereochem.* **11**, 53 (1979).
- <sup>5)</sup> K. Narasaka und H. C. Pai, *Chem. Lett.* **1980**, 1415.
- <sup>6)</sup> Ti-Reagenzien sind mit Erfolg für diastereoselektive C–C-Verknüpfungen bei Alkoxy-carbonyl-Verbindungen eingesetzt worden: <sup>6a)</sup> M. T. Reetz und A. Jung, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4833 (1983). — <sup>6b)</sup> M. T. Reetz, K. Keßeler, S. Schmidtberger, B. Wenderoth und R. Steinbach, *Angew. Chem.* **95**, 1007 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 989 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1511. — Bezüglich der Verwendung von SnCl<sub>4</sub> für analoge diastereoselektive C–C-Verknüpfungen vgl. <sup>6c)</sup> S. Kiyooka und C. H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 4765. — Zusammenfassungen über Ti-Verbindungen: <sup>6a)</sup> M. T. Reetz, *Top. Curr. Chem.* **106**, 1 (1982). — <sup>6b)</sup> B. Weidmann und D. Seebach, *Angew. Chem.* **95**, 12 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 31 (1983). — Siehe auch: <sup>6d)</sup> R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94**, 569 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 555 (1982). — <sup>6e)</sup> M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **96**, 542 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 556 (1984).
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> M. T. Reetz und J. Westermann, *Synth. Commun.* **1981**, 647. — <sup>7b)</sup> A. Segnitz in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. 13/7, S. 283–285, Thieme, Stuttgart 1975. — <sup>7c)</sup> C. I. Bränden, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1806 (1962).
- <sup>8)</sup> W. J. Genster, F. Johnson und A. D. B. Sloan, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6074 (1960).
- <sup>9)</sup> Zinkborhydrid hat sich bei der diastereoselektiven Reduktion von  $\alpha$ -Hydroxyketonen<sup>9a)</sup> und 3-Oxoamiden<sup>9b)</sup> bewährt: <sup>9a)</sup> T. Nakata, T. Tanaka und T. Oishi, *Tetrahedron Lett.* **24**, 2653 (1983). — <sup>9b)</sup> Y. Ito und M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **24**, 5385 (1983).
- <sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> H. C. Brown und S. Krishnamurthy, *Tetrahedron* **35**, 567 (1979). — <sup>10b)</sup> H. C. Brown und S. Krishnamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3383 (1976).

[45/84]